

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-034167

(43)Date of publication of application : 07.02.1997

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

---

(21)Application number : 07-200207

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 14.07.1995

(72)Inventor : NAKAGAWA ERIKO  
MATSUMURA YASUO  
SATO SHUJI

---

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an irregular electrostatic charge image developing toner consisting of spherical or round particles and showing good developing property, transfer property, fixing property, durability and cleaning property, and to provide a production method for the toner.

SOLUTION: The production method for the electrostatic charge image developing toner consisting of spherical or deformed particles includes the following processes. A compd. consisting of a binder resin and a coloring agent is kneaded and pulverized into particles. The particles are dispersed in a water-base medium in the presence of a dispersant which is solid at normal temp. and hydrophilic inorg. fine particles which are subjected to surface treatment. The obtd. dispersion liquid is mixed with a non-water miscible solvent dispersion liquid prepared by dispersing a hydrophobic solvent in a water-base medium. The obtd. mixture liquid is heated and/or the pressure is reduced to remove the solvent from the liquid. When a resin having higher glass transition temp. than that of the binder resin is dissolved in the hydrophobic solvent, a capsule toner can be produced.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-34167

(43)公開日 平成9年(1997)2月7日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-200207

(22)出願日 平成7年(1995)7月14日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 中川 江利子

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(72)発明者 松村 保雄

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(72)発明者 佐藤 修二

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54)【発明の名称】 静電荷現像用トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 良好な現像性、転写性、定着性、耐久性、クリーニング性を示す真球ないし丸みを帯びた不定形静電荷現像用トナーおよびその製造方法の提供。

【解決手段】 球形化または変形された粒子よりなる静電荷現像用トナーの製造方法は、結着樹脂と着色剤からなる組成物を混練粉碎して粒子を形成する工程、該粒子を、常温固体の分散剤および表面処理を施した親水性無機微粒子の存在下、水系媒体中に分散する工程、得られた分散液を、水系媒体中に疎水性溶剤を分散させた非水混和性溶剤分散液と混合する工程、得られた混合液を加熱および／または減圧することにより溶剤を除去する工程を有することを特徴とする。疎水性溶剤中に結着樹脂よりも高いガラス転移温度を有する樹脂を溶解させた場合には、カプセルトナーを製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と着色剤からなる組成物を混練粉砕して粒子を形成する工程、該粒子を、常温固体の分散剤および表面処理を施した親水性無機微粒子の存在下、水系媒体中に分散する工程、得られた分散液を、水系媒体中に疎水性溶剤を分散させた非水混和性溶剤分散液と混合する工程、得られた混合液を加熱および／または減圧することにより溶剤を除去する工程を有することを特徴とする球形化または変形された粒子よりなる静電荷現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 結着樹脂と着色剤からなる組成物を混練粉砕して粒子を形成し、該粒子を、表面処理を施した親水性無機微粒子の存在下、水系媒体中に分散し、得られた分散液を、水系媒体中に疎水性溶剤を分散させた非水混和性溶剤分散液と混合し、次いで加熱および／または減圧して溶剤を除去することによって得られた球形化または変形された粒子よりなる静電荷現像用トナー。

【請求項3】 結着樹脂と着色剤からなる組成物を混練粉砕して粒子を形成する工程、該粒子を、表面処理を施した親水性無機微粒子の存在下、水系媒体中に分散する工程、得られた分散液を、水系媒体中に結着樹脂よりも高いガラス転移温度を有する樹脂を溶解して含む疎水性溶剤を分散させた非水混和性溶剤分散液と混合する工程、得られた混合液を加熱および／または減圧することにより溶剤を除去する工程を有することを特徴とする球形化または変形された粒子よりなる静電荷現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 結着樹脂と着色剤からなる組成物を混練粉砕して粒子を形成し、該粒子を、表面処理を施した親水性無機微粒子の存在下、水系媒体中に分散し、得られた分散液を、水系媒体中に結着樹脂よりも高いガラス転移温度を有する樹脂を溶解して含む疎水性溶剤を分散させた非水混和性溶剤分散液と混合し、次いで加熱および／または減圧して溶剤を除去することによって得られた球形化または変形された粒子よりなる静電荷現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法または静電記録法等により形成される静電潜像を現像剤により現像する際に用いられる静電荷現像用トナーおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法など静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法においては、帯電、露光工程により感光体上に静電荷像を形成し、トナーを含む現像剤で静電潜像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いられる現像剤には、トナーとキャリアからなる2成分現像剤と、磁性トナーまたは非磁性トナーを単独で

用いる1成分現像剤とがあるが、そのトナーの製法は通常、熱可逆性樹脂を顔料、帯電制御剤、ワックスなどの離型剤とともに熔融混練し、冷却後、微粉砕し、さらに分級する混練粉砕製法が使用されている。これらトナーについては、必要に応じて流動性やクリーニング性を改善するための無機、有機の微粒子をトナー粒子表面に添加することが行われている。

【0003】通常の混練粉砕法により得られるトナーは、トナー形状およびトナーの表面構造が不定型であり、使用材料の粉砕性や粉砕工程の条件により微妙に変化するので、意図的にトナー形状および表面構造を制御することは困難である。また特に粉砕性の高い材料を用いた場合、トナーが現像機中における機械力などにより粉砕されて、さらに微粉の発生を招いたり、トナー形状の変化を招くことがしばしば生じる。これらの傾向はワックスなどの離型剤を含む場合、特に顕著に見られる。これらの影響により2成分現像剤においては、微粉のキャリア表面への固着により現像剤の帯電劣化が加速されたり、1成分現像剤においては、粒度分布の拡大によりトナー飛散が生じたり、トナー形状の変化による現像性の低下により、画質の劣化が生じやすくなる等の問題がある。また、ワックスなどの離型剤を内添してトナー化する場合、熱可塑性樹脂との組み合わせにより表面への離型剤の露出の状態に影響を与えることが多い。特に高分子量成分により弾性が付与されたやや粉砕されにくい樹脂とポリエチレンのような脆いワックスとの組み合わせでは、トナー表面にはポリエチレンの露出が多く見られる。このようなトナーの場合は、定着時の離型性や感光体上からの未転写トナーのクリーニングには有利であるものの、表層のポリエチレンが機械力により容易に移行するために、現像ロールや感光体、キャリアの汚染を生じやすくなり、信頼性の低下につながる。

【0004】またトナー形状が不定型であることにより流動性助剤の添加によっても流動性が充分でなく、使用中機械力によりトナー粒子表面の凹部に微粒子が移動して経時的に流動性が低下し、現像性、転写性、クリーニング性が悪化する。またクリーニングにより回収されたトナーを再び現像機に戻して使用すると、さらに画質の低下を生じやすい。これらを防ぐために流動性助剤の量を更に増加させると、感光体上に黒点が発生したり、助剤粒子の飛散が生じるという問題がある。

【0005】トナーを球形化すると、種々の問題が改善される。すなわち、混練粉砕したトナーを球形化すると機械力による形状変化が生じにくくなり、また流動性助剤の凹部への移動の影響も少なくなるため耐久性が高まる。また通常、現像や転写工程における粒径選択性が緩和されるために、現像剤の維持性が高まり、特に感光体上の転写残留トナーを現像機に戻して再使用するトナーリサイクル現像では、現像剤の耐久性について改善効果が高い。また、完全に球形化しなくても粉砕トナーの表

面をなめらかにしたり、突起部を丸めるように変形させることにより類似の効果が得られることが多い。トナーの球形化処理の例としては、ハイブリダイザーなどによる機械力によるものや、熱風処理などの乾式の処理方法が一般的であるが、前者は、単位重量当り処理時間が多くかかりすぎたり、熱可塑性樹脂の種類によっては十分に球形化が進まないなどの問題があり、後者においては、通常、処理時に300℃以上の高温が必要であり、樹脂の分解や酸化が生じるために帯電性に異常が生じやすく、また処理効率を高めようするとトナー粒子間の

10 合一が進み、粒径分布が大径側に移動する等の問題がある。  
【0006】また、水中にトナーを攪拌分散し、加熱して熱可塑性樹脂のガラス転移点以上に保持すると球形化が進行するので、これを利用する方法も提案されている。例えば、特開昭52-9435号公報にはアルコールをはじめとする水混和性有機溶剤を使用する方法が提案されており、この方法は、併用する疎水性シリカの分散などには有利であるものの、加熱軟化したトナー粒子の合一を防ぐには効果が低く、媒体中のトナー濃度を著しく低下させなければトナー凝集が発生しやすいため、実用性に乏しい。また疎水性シリカの存在下で水系媒体中で熱球形化した場合、通常疎水性であるトナー内部に疎水性シリカが完全に侵入し、多量のシリカを使用しなければ流動性に関する効果は得られにくい。また多量のシリカを使用した場合は定着性に悪影響が発生するという問題もある。また、特開平2-153361公報には、予め熔融混練したトナー成分を疎水性溶剤中に分散させた調整液を水性媒体中に分散させ、加熱攪拌して上

30 記溶剤を揮発させて球形トナーを得る方法が提案されている。しかしながら、このような懸濁造粒法によってトナーを作製した場合、得られたトナーは真球に近い形状にしかならず、中間形状のものを採取することが不可能である。  
【0007】トナーが真球に近い形状であると良好な流動性を示すものの、一般に使用されているブレードクリーニング方式ではトナーがブレードクリーナーを通過してしまい、感光体に残留するトナーを除去することができないという問題や、キャリアとの摩擦帯電性の悪化といった問題がある。そこで、近年、クリーニング性や摩擦帯電性を向上させるため、特開平1-302270号公報および特開平4-78802号公報等に提案されているように、トナーの表面に凹凸をつける方法が試みられている。しかしながら、これらの方法ではクリーニング性や摩擦帯電性を向上させるために十分な凹凸をつけることが困難であり、実用性に乏しい。

【0008】また、カプセル化については種々の提案がなされている。特開昭57-202547号公報、特開昭63-27853号公報、特開昭63-27854号公報には、帯電制御剤を含有するポリマーをトナーにス

ブレードライ法、あるいは加熱または圧力によってコーティングしてトナーを得る方法が記載されている。しかしながら、スプレードライ法は、複数のトナー母体をコーティング層が包んでしまい、トナー粒径が大きくなるという欠点がある。その後、篩分け作業を行っても所定粒径のトナーの収率が低く、また、多量の有機溶剤を用いるために安全衛生上の問題もある。また、加熱融着によりトナー母体上にコーティングする方法は、トナー同士

10 10 の接着や凝集を引き起こしてトナー粒径を大きくするという欠点がある。特開平4-333056号公報には混練・粉砕法、重合法等で作製したトナー核体粒子に樹脂微粒子を外添した後、無機微粒子を分散させた溶剤に接触させ、熔融被膜化する方法が記載されている。しかしながら、この方法は核体粒子に微粒子が付着して被覆層を形成しているため、核体粒子との接着性が悪く、被覆性も不十分である。特開昭62-227161号公報、同62-227162号公報には界面重合とグラフト重合を利用してマイクロカプセルを作製する方法が開示されているが、帯電制御機能を有する重合体をカプセル殻に形成させる場合、工程が増えてしまうという欠点がある。

20 20 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における上記のような問題点を鑑みてなされたものであって、特に混練粉砕法およびカプセル化法によるトナーにおける問題点を解消することを目的としてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、(1)2成分現像剤としては、トナー形状と表面組成構造の制御により良好な現像性、転写性、クリーニング性とキャリア、感光体の汚染の低減を実現し、安定した帯電性により長寿命を有するものであり、(2)1成分現像剤としては、トナー形状と表面組成構造の制御により現像ロール、感光体の汚染を防止し、良好な現像性、転写性、クリーニング性により安定した画像維持性を実現し、(3)更にこれら2成分、1成分方式共通にクリーニングにより回収されたトナーを現像機へ戻し再使用する場合にも安定した高画質の複写画像が得られ静電荷現像用トナーの製造方法を提供することにある。

30 30 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、球形化または変形された粒子よりなる静電荷現像用トナーおよびその製造方法に関するものであって、その第1の製造方法は、結着樹脂と着色剤からなる組成物を混練粉砕して粒子を形成する工程、該粒子を、常温固体の分散剤および表面処理を施した親水性無機微粒子の存在下、水系媒体中に分散する工程、得られた分散液を、水系媒体中に疎水性溶剤を分散させた非水混和性溶剤分散液と混合する工程、得られた混合液を加熱および/または減圧することにより溶剤を除去する工程を有することを特徴とする。また、第1の静電荷現像用トナーは、上記の製造方

法によって得られたものであることを特徴とする。

【0011】また、第2の製造方法は、結着樹脂と着色剤からなる組成物を混練粉碎して粒子を形成する工程、該粒子を、表面処理を施した親水性無機微粒子の存在下、水系媒体中に分散する工程、得られた分散液を、水系媒体中に結着樹脂よりも高いガラス転移温度を有する樹脂を溶解して含む疎水性溶剤を分散させた非水混和性溶剤分散液と混合する工程、該混合液を加熱および／または減圧することにより溶剤を除去する工程を有することを特徴とする。また、第2の静電荷現像用トナーは、球形化または変形されたカプセル粒子よりなるものであって、上記の製造方法によって得られたものであることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、まず、第1の工程において、結着樹脂と着色剤からなるか、更に離型剤を含む組成物を混練粉碎して粒子を形成する。結着樹脂として用いられる熱可塑性樹脂或いはカプセル化に用いるコーティング用樹脂としては、具体的には、スチレン、バラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン、ブタジエン等のポリオレフィン類等の単量体等の重合体またはこれらを2種以上を組み合わせ得られる共重合体またはこれらの混合物、さらにはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等、非ビニル縮合系樹脂、あるいはこれらと前記ビニル系樹脂との混合物、これらの樹脂の共存下でビニル系単量体を重合することによって得られるグラフト重合体等をあげることができる。

【0013】着色剤としては、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオ

キサレート等の種々の顔料、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノ系、ジオキサジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系等の各種染料が使用でき、これら着色剤は1種または複数種類を併せて使用することができる。これら着色剤の含有量は結着樹脂に対して0.5～15重量%の範囲が好ましい。

【0014】又、所望に応じて使用される離型剤の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化するシリコーン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンドリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス、ミツロウ等の動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロブシュワックス等の鉱物、石油系ワックス、およびそれらの変性物が使用できる。通常使用される熱可塑性結着樹脂と組み合わせた場合、カルナウバワックスやキャンドリラワックスのような極性の大きいロウエステルを含有するワックスを使用すると球形化処理によりトナー表面にワックスの露出が増加する。反対にポリエチレンワックスやパラフィンワックスのように極性の小さいワックスの場合は、表面への露出は減少する傾向にある。ただし、結着樹脂との相溶性やワックスの融点等により程度の差は発生する。また通常のポリプロピレンワックスのように融点が100℃以上の場合、水中での加熱では表面へのワックス露出量の変動は生じにくく、また加熱下で非軟化成分となるために球形化の程度にも限界がある。離型剤を含有させる場合、その含有量は、1～30重量%、より好ましくは2～15重量%の範囲が好ましい。

【0015】本発明において、上記の成分の他に、例えば、内添剤としてフェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金、またはこれら金属を含む化合物等の磁性体を使用したり、帯電制御剤として4級アンモニウム塩系化合物、ニグロシン系化合物、アルミニウム、鉄、クロム等の錯体からなる染料やトリフェニルメタン系顔料等、通常使用される種々の帯電制御剤を使用することができる。

【0016】上記の成分よりなる組成物の混合、混練、粉碎は、従来公知の方法ならば何如なる方法でも採用することができる。粉碎した後、所望により分級するが、粉碎によって得られた粒子は、平均粒子径3～15 $\mu$ mの範囲になるようにするのが好ましい。

【0017】次いで、得られた粒子を次の工程において、表面処理を施した親水性無機微粒子の存在下、水系媒体中に分散する。この工程において使用する親水性無

機微粒子は分散安定剤としての作用をするものであって、分散安定剤となる親水性無機微粒子の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、クレイ、ケイソウ土、ベントナイト等があげられる。このうち、炭酸カルシウム、リン酸三カルシウム、シリカ等はトナー分散系において微細粒子の生成、酸による分解が容易であるので、特に好適である。親水性無機微粒子の粒径は、0.03~0.3  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0018】本発明において、これら親水性無機微粒子は、表面処理が施されていることが必要である。表面処理に使用される材料としては、脂肪酸系化合物、けい酸系化合物、スルホン酸系化合物、ポリアクリル酸系樹脂、メタクリル酸系樹脂、フマル酸系樹脂、マレイン酸系樹脂等の表面処理剤が使用され、具体的には脂肪酸系としてはオレイン酸、ステアリン酸、ラウリン酸等があげられ、けい酸系としては各種のカップリング剤があげられ、スルホン酸系としてはポリスチレンスルホン酸およびその塩等があげられ、ポリアクリル酸系としては、ポリアクリル酸ソーダ、ポリメタクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸カリウム等が例示される。アクリル酸と不飽和二塩基酸の共重合体系のものとしては、アクリル酸とマレイン酸またはフマル酸との共重合体等が使用できる。本発明においては、特にポリアクリル酸ソーダまたはアクリル酸と不飽和二塩基酸の共重合体等の表面処理剤で処理が施された親水性無機微粉末を用いる場合、適度に親油性が増すため、処理を施していない親水性無機微粉末よりも良好にトナー表面に付着し、トナー粒子の合いを防ぐのに有効である。

【0019】親水性無機微粒子の表面処理方法としては、親水性無機微粒子を表面処理剤中または表面処理剤を溶解させた溶液中において粉碎する方法、或いは表面処理剤を溶解させた溶液を親水性無機微粒子にスプレーコーティングする方法等が使用できる。表面処理剤の処理量は、0.05~5重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.1~2重量%の範囲である。

【0020】また、本発明において、上記の表面処理を施した親水性無機微粒子は、そのBET比表面積が10~50  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあるのが特に好ましい。この範囲のBET比表面積を有する表面処理を施した親水性無機微粒子を使用すると、親水性無機微粒子がトナー中に入り込まずにトナー表面を覆うことが可能であるので、トナー中に入り込み残存する親水性無機微粒子による帯電性への影響がなくなる。

【0021】表面処理を施した親水性無機微粒子の添加量は、水系媒質に対して0.1~10重量%の範囲が好ましい。また、水系媒質としては、水の他に、メタノール、エタノール等のアルコール系等を併用できる。水系媒質には、球形化処理の際、トナー粒子の合いを防ぐために分散安定剤としてポリビニルアルコールやアラビア

ゴムのような水溶性ポリマーを含有させることができる。分散処理は、攪拌機もしくはミキサー等によって攪拌することにより行うことができる。

【0022】本発明において、必要に応じて界面活性剤を使用することができ、それにより処理中の安定性を高めることができる。分散のために使用する界面活性剤の例としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系等のアニオン界面活性剤、アミン塩系、4級アンモニウム塩系等のカチオン界面活性剤、ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤が使用可能である。分散安定剤となる水溶性ポリマーの例としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系化合物の他に、ポリビニルアルコール、ゼラチン、デンプン、アラビアゴム、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が使用できる。

【0023】上記の工程で得られた分散液は、次いで、水系媒体中に疎水性溶剤を分散させた非水混和性溶剤分散液と混合する。本発明において使用することができる疎水性溶剤は、水に30重量%以上溶解しないものであって、具体的には、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチル、塩化エチレン、1,1-ジクロロエタン、メチルクロロホルム、ニトロメタン、ニトロプロパン、ジエチルエーテル、アクリロニトリル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、二硫化炭素等があげられ、これらを必要に応じて一種類あるいは二種類以上混合して用いることができる。

【0024】また、疎水性溶剤を分散させるに際して、油性界面活性剤の存在下、水中にてホモディスパーサー等による高速攪拌機によって疎水性溶剤を可能な限り微細に分散させることが粗粉発生防止のために好ましい。使用される油性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩系、高級アルコール（チオアルコール）の硫酸エステル塩系、アルキルスルホン酸塩系、アルキルアリスルホン酸塩系、アミドスルホン酸塩系等のアニオン界面活性剤、高級アミン塩系、高級アルキル第4アンモニウム塩系等のカチオン界面活性剤、ポリエチレングリコール、多価アルコール脂肪酸エステル等の非イオン性界面活性剤が使用可能である。

【0025】上記の疎水性溶剤には、結着樹脂よりも高いガラス転移温度（ $T_g$ ）を有する樹脂を含有させることができ、それによってカプセル構造のトナーを得ることができる。すなわち、低温定着で十分な安定性を得るために、結着樹脂として低 $T_g$ を有するポリマーを使用し、そして、疎水性溶剤中に結着樹脂よりも高いガラス転移温度を有する樹脂を溶解して、それを水性媒体中に分散させた分散液を上記粒子の分散液と混合し、後記す

る球形化または変形処理を施すことにより、低T<sub>g</sub>を有する芯材と高T<sub>g</sub>を有する外殻からなるカプセル型トナーを作製することが可能になる。結着樹脂よりも高いT<sub>g</sub>を有する樹脂は、前記結着樹脂について例示したものの中から、適宜選択して使用することができる。このようにして得られるカプセル型トナーは、低T<sub>g</sub>ポリマーを用いた場合の問題点であるトナーの粉体特性の悪化、トナーが保存時または現像機内での熱凝集の発生、感光体表面への融着という問題を生じることがない。また、カプセル化において、外殻に安定した帯電性を示す物質を使用することにより、芯材の種類にかかわらず、良好な帯電性を示すトナーを得ることができるという利点もある。

【0026】上記の工程で得られた混合物は、次いで加熱および／または減圧して溶剤を除去し、それによって粒子の球形化または変形、またはカプセル化が行われる。加熱は、例えば、30～80℃の範囲で30分間～10時間攪拌処理すればよく、また減圧の場合は $9 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$  Pa (～100～300 mmHg)の真空度において攪拌すればよい。また、加熱と減圧は併用することもできる。加熱した場合は冷却し、次いで、ろ過、洗浄した後、必要に応じて解砕し、篩分することにより、球形化または変形された目的のトナーを得ることができる。この場合、加熱温度、時間、攪拌速度を最適化することにより、合一を制御して粒度分布を狭くすることも可能である。

【0027】また、親水性無機微粉末は、球形化処理後に塩酸などの添加で酸処理を行うことにより、トナー表面から溶解除去させることができる。すなわち、酸処理した後、ろ過してトナー粒子を取り出せば、水中における処理の帯電性への影響を可能な限り小さくすることができる。

【0028】

【作用】本発明のトナーの製造方法においては、上記の\*

ポリエステル樹脂

(ビスフェノールA-プロピレンオキサイド付加物-フマル酸重縮合体)

(Mn=5000, Mw=30000, T<sub>g</sub>=57℃)

カーボンブラック

(キャボットBP1300)

上記組成をバンバリーミキサーにて混練した後、ジェットミルにて微粉砕し、平均粒径7.6μm、5μm以下の数平均分率10.0%のトナーとした。得られたトナーの粒子形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、規則性のない不定型を示していることが確認された。このトナー200重量部を、非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.05重量%、ポリアクリル酸ソーダで表面処理を施したBET比表面積18m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウム0.6重量%を溶解した水1500重量部中に分散させ、均一にぬれるまで攪拌機(新東科学社製スリーワンモーター)にて30分間攪

\*ように混練粉砕して得られた粒子を、表面処理を施した親水性無機微粒子の存在下で水性媒体中に分散させ、分散液を疎水性溶剤の水性分散液と混合し、その後加熱および／または減圧して粒子を球形化または変形させるから、温度、時間、分散安定剤の種類／量を変化させることにより、また、結着樹脂の溶解性の違いから疎水性溶剤の種類／量を変化させることにより、真球～丸みをおびた不定形まで様々な形状のトナーを自由に作製することが可能である。これは、疎水性溶剤の作用により、結着樹脂を溶解させ、球形化させ、あるいは部分的に溶解させることによるものである。混練粉砕したトナーを球形化すると機械力による形状変化が生じにくくなり、また流動性助剤の凹部への移動の影響も少なくなるため耐久性が高まる。また通常、現像や転写工程における粒径選択性が緩和されるために、現像剤の維持性が高まり、特に感光体上の転写残留トナーを現像機に戻して再使用するトナーリサイクル現像では、現像剤の耐久性に対して改善効果が高い。また、完全に球形化しなくても、粉砕トナーの表面をなめらかにしたり、突起部を丸めるように変形させることによって類似の効果が得られる。したがって、中間形状のトナーを作製することができる本発明の製造方法は、ブレードクリーニング方式を使用する装置に使用するトナーの作製に有効である。また、結着樹脂のT<sub>g</sub>よりも高い樹脂を溶解させた疎水性溶剤の水性分散液を用いる場合には、カプセル化のための特別の工程を必要とすることなく、また、トナー粒径を大きくすることなく、かつ、芯材の被覆性の十分なトナーを得ることができる。また、カプセル化により前述した表面ワックス量の悪影響を除去することができ、トナーの粉体特性、帯電性、寿命等を向上させることができる。

【0029】

【実施例】

実施例1

90重量部

10重量部

拌し、トナー分散液を調製した。別に塩化メチレン320重量部とトルエン80重量部を、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.05重量部を溶解させた水1500重量部中に分散させ、30分間高速攪拌し、非水混和性溶剤分散液を調製した。前記トナー分散液をウォーターバス中で攪拌しながら、上記非水混和性溶剤分散液を加え、15分間攪拌した。その後、1時間で60℃に昇温し、攪拌しながら8時間で有機溶剤を蒸発させた。35℃まで冷却し、pH3-4の塩酸水溶液で1回、pH9-11の水酸化ナトリウム水溶液で1回、純水で2回、吸引濾過による洗浄をした後、真空乾燥機で



乾燥し、解砕後53 $\mu$ m網でふるいトナーを得た。

【0030】得られたトナーの平均粒径は、7.9 $\mu$ m、5 $\mu$ m以下の数平均分率は14.0%であった。走査型電子顕微鏡での観察では、トナーは完全に球形化していることが観察された。元のトナーと球形化トナーにそれぞれルチル型微粒子酸化チタン（比表面積換算径20nm $\mu$ ）を0.5%ずつ添加した球形化トナーにおける流動性は、元のトナーに比較して各段に優れていた。また平均粒径100 $\mu$ mの鉄粉キャリアと混合した現象剤として、複写機（FX5039、富士ゼロックス社製）の現象機を用いて現象機内における攪拌試験を実施した。3時間の攪拌において元の不定形トナーは、5 $\mu$ m以下の数平均分率が33%まで増加した。キャリアへのトナー固着が多く発生し帯電性の低下がみられた。球形化トナーにおいては5 $\mu$ m以下の数平均分率は14.5%とほとんど変動がみられなかった。また帯電性の低下も僅かであった。

#### 【0031】実施例2

スチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体

（共重合比85：15）

（Mn=9000、Mw=12000、Tg=62℃）

カーボンブラック

（キャボットR330）

パラフィンワックス（融点80℃）

上記組成をバンバリーミキサーにて混練した後、ジェットミルにて微粉碎し、平均粒径8.7 $\mu$ m、5 $\mu$ m以下の数平均分率12.0%のトナーとした。形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、規則性のない不定形を示していることが確認された。また、トナー粒子表面へのワックスの露出は明瞭には観察されなかった。このトナー200重量部を、イオン性界面活性剤ラウリル硫酸ナトリウム0.075重量%とアクリル酸とマレイン酸の共重合体で表面処理を施したBET比表面積20m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウムを溶解した水1500重量部中に分散し、均一にぬれるまで攪拌機（新東科学社製スリーワンモーター）にて30分間攪拌し、トナー分散液を得た。別にクロロホルム150重量部とジエチルエーテル110重量部とを、ラウリル硫酸ナトリウム0.075重量部を溶解させた水1500重量部中に分散させ、非水混和性溶剤分散液を調製した。前記トナー分散液をウォーターバス中で攪拌しながら、上記非水混和性溶剤分散液を加え、15分間攪拌した。その後、70℃に昇温し、攪拌しながら8時間で有機溶剤を蒸発させた。35℃まで冷却した後、1規定塩酸を200ml加えて酸性に保持して、炭酸カルシウムを溶解した。実施例1と同様の洗浄、篩分を行い、トナーを得た。

【0033】得られたトナーの平均粒径は、9.0 $\mu$ m、5 $\mu$ m以下の数平均分率は10.4%であり、走査型電子顕微鏡での観察では、トナー粒子は球形化してい※

スチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体

\*塩化メチレン-トルエン混合溶液の量を1/3とする以外は実施例1とすべて同様の組成、条件で行った。製造されたトナーの平均粒径は、7.7 $\mu$ m、5 $\mu$ m以下の数平均分率は13.5%であり、走査型電子顕微鏡での観察では、トナーはややポテト型に変形していることが観察された。この状態の変形トナーは、その流動性が元のトナーに比較して必ずしも優れなかったが、外添剤を添加することによって優れた流動性を示すものとなった。すなわち、元のトナーと変形トナーにそれぞれルチル型微粒子酸化チタン（比表面積換算径20nm $\mu$ ）を0.5%ずつ添加したところ、変形トナーにおける流動性は、元のトナーに比較して優れたものになった。この変形トナーについて、複写機（FX5039改造機、富士ゼロックス社製）を用いてブレードクリーニング方式によるクリーニング性の試験を実施したところ、元のトナーと同様、良好なクリーニング性を示した。

#### 【0032】実施例3

85重量部

10重量部

5重量部

※ると共にトナー粒子表面に微細な凹部の発生が観察された。また、粒子表面へのパラフィンワックスの露出は殆ど観察されなかった。このトナーをポリメチルメタクリレート0.8重量%でコートした80 $\mu$ m径の球形フェライトとトナー濃度5重量%になるように配合して20分間混合した。この状態で、球形化トナーの帯電性は元のトナーと比較して殆ど差がみられず良好であった。元のトナーと球形化トナーにそれぞれルチル型酸化チタン微粒子（比表面積換算径20nm $\mu$ ）を1.0%ずつ添加し、ミキサーで攪拌したところ、球形化トナーにおける流動性は、元のトナーに比較して格段に優れていた。また、チタンの付着状態を電子顕微鏡で観察したところ、球形化トナーにおいてはトナー表面の凹部に酸化チタン微粒子がなかば埋まった形態で付着している箇所が多く観察された。両者のトナーについて、複写機（FX5039改造機、富士ゼロックス社製）を用いて、定着における離型性についての試験を実施したところ、離型性はほぼ元のトナーと同等であった。両者のトナーを上記と同様の複写機においてトナーリサイクル状態で5万枚のコピー試験を実施したところ、元のトナーにおいては帯電性の低下がみられ、画像濃度の低下が発生した。一方、球形化トナーにおいては、帯電性の低下は殆どなく、画質の維持性も良好であった。

#### 【0034】実施例4

85重量部



(共重合比85:15)

(Mn=9000、Mw=12000、Tg=62℃)

カーボンブラック

(R330、キャボット社製)

パラフィンワックス(融点74℃)

上記組成をバンバリーミキサーにて混練した後、ジェットミルにて微粉碎し、分級し、平均粒径9.3μm、5μm以下の数平均分率15.0%のトナーを得た。得られたトナーの粒子形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、規則性のない不定型を示していることが観察された。またトナー表面へのワックスの露出は明瞭には観察されなかった。このトナー200重量部を、イオン性界面活性剤ラウリル硫酸ナトリウム0.075重量%、ポリアクリル酸ソーダで表面処理をしたBET比表面積18m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウム0.6重量%を溶解した水中1500重量部中に分散し、均一にぬれるまで攪拌機(新東科学社製スリーワンモーター)にて30分間攪拌して、トナー分散液を得た。別にクロロホルム310重量部とトルエン50重量部に分子量Mn=55000、Mw=100000、Tg100℃のポリスチレン20重量部を溶解させた後、これを水1500重量部中に分散させ、30分間攪拌して、非水混和性溶剤分散液を調製した。前記トナー分散液をウォーターバス中で攪拌しながら上記非水混和性溶剤分散液を加え、15分間攪拌した。その後、70℃まで昇温し、攪拌しながら8時間有機溶剤を蒸発させた。35℃まで冷却させた後、1規定塩酸を1000ml加えて酸性を保持し、炭酸カルシウムの沈殿を溶解した。さらに実施例1と同様に洗浄、篩分して目的のトナーを得た。

【0035】得られたトナーの平均粒径は9.5μmであり、5μm以下の数平均分率は11.0%であった。走査型電子顕微鏡での観察では、トナーは球形化しているとともにトナー粒子表面に微細な凹部の発生が観察された。また、表面へのパラフィンワックスの露出は殆ど観察されなかった。また、得られたトナーの断面を透過型電子顕微鏡で観察したところスチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合体の周りにポリスチレンの均一な膜が見られ、完全なカプセル粒子となっていることが観察された。このトナーをポリメチルメタクリレート0.8重量%コートした80μm径の球形フェライトとトナー濃度5重量%で20分混合した。この状態で、球形化トナーの帯電性は元のトナーに比較してほとんど差は見られず良好であった。また、元のトナーと比較してシリカ等の無機微粒子をトナー表面に添加せずとも粉体流動性は良好であった。この球形化トナーについて、複写機(FX5039改造機、富士ゼロックス社製)を用い

10重量部

5重量部

て、定着試験を行ったところ、低温で良好な定着性を示すことが確認された。

【0036】比較例

分散安定剤を用いて表面処理を施していない炭酸カルシウムを用いた以外は、実施例1とすべて同様の組成および条件でトナーを作製した。球形化途中でのサンプリングによりトナー粒子表面への炭酸カルシウムの付着状態を観察したところ、トナー粒子表面に付着している炭酸カルシウム粒子数は表面処理を施した炭酸カルシウムを用いた場合と比較して非常に少ないことが確認された。この比較例の場合、トナー粒子の合一を防ぐことができず、平均粒径が15μm以上のものしか得ることができなかった。

【0037】

【発明の効果】本発明のトナーの製造方法は、上記のように混練粉碎して得られた粒子を、表面処理を施した親水性無機微粒子の存在下で水性媒体中に分散させ、疎水性溶剤の水分散液と混合した後、加熱および/または減圧して粒子を球形化または変形させるから、温度、時間、分散安定剤の種類/量を変化させることにより、トナー粒子の合一を防ぎ粒度分布を狭く、真球から丸みを帯びた不定形のものまで種々の形状のトナーを自由に作製することが可能である。また、その際、球形または変形化に用いる疎水性溶剤中に高Tgの樹脂を溶解させることにより、トナー粒径を大きくすることなく、簡便かつ収率よくカプセルトナーを製造することが可能になる。本発明によって製造された静電荷像現像用トナーは、粒度分布が狭く、良好な現像性、転写性、定着性、耐久性、クリーニング性を示すものであり、そして、2成分現像剤としては、トナー形状と表面組成構造の制御により良好な現像性、転写性、クリーニング性とキャリア、感光体の汚染の低減を実現し、安定した帯電性により長寿命を有するものとなり、また1成分現像剤としては、トナー形状と表面組成構造の制御により現像ローラ、感光体の汚染を防止し、良好な現像性、転写性、クリーニング性により安定した画像維持性を実現することができ、さらにこれら2成分、1成分方式においてクリーニングにより回収されたトナーを現像機に戻し再使用する場合にも、安定した高画質の複写画像を作製することができる。